



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 2/06, 220/34, 226/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05274
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04868		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1999 (12.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 33 287.4 24. Juli 1998 (24.07.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILDEBRANDT, Volker [DE/DE]; Am Brunnengarten 23, D-68169 Mannheim (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER-SHAPED CROSS-LINKED POLYMERIZATES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERFÖRMIGEN VERNETZTEN POLYMERISATEN			
(57) Abstract			
The invention relates to a method for producing powder-shaped, cationic cross-linked polymerizates based on monoethylenically unsaturated monomers which contain a quaternized or a quaternizable nitrogen atom. The inventive method is characterized in that the polymerization is carried out in supercritical carbon dioxide used as an inert diluting agent while thoroughly mixing at temperatures ranging between 31 °C to 150 °C and under pressures greater than 73 bar.			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen kationischen vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein quaternisiertes oder ein quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel unter Durchmischung bei Temperaturen von über 31 °C bis 150 °C und Drücken oberhalb von 73 bar durchführt.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen vernetzten Polymerisaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen kationischen vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein
10 quaterniertes oder quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, durch radikalische Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid.

Es ist allgemein bekannt, überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel bei der Herstellung von Polymerisaten durch
15 radikalische Polymerisation einzusetzen. So wird beispielsweise in der EP-A 220 603 ein Verfahren zur Herstellung von unvernnetzten pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von N-Vinyl-Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern durch radikalische Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid be-
20 schrieben. In der EP-A 239 035 ist die Herstellung von vernetzten pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und/oder Estern durch Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid beschrieben. Bei den bekannten Verfahren wird im allgemeinen die Reaktionsmischung
25 und flüssiges Kohlendioxid in einem Druckgefäß vorgelegt und dann durch Temperatur- und Druckerhöhung der überkritische Zustand herbeigeführt. Nachteilig ist daran jedoch, daß aufgrund uneinheitlicher Löslichkeiten der Monomeren und Vernetzer im Lösungsmittel Produkte mit uneinheitlicher Morphologie oder unheitlicher
30 chemischer Zusammensetzung entstehen können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren für die Herstellung vernetzter Polymerisate zu finden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen
35 kationischen vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein quaterniertes oder quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, durch radikalisch initiierte Polymerisation, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid als
40 inertem Verdünnungsmittel unter Durchmischung bei Temperaturen von über 31°C bis 150°C und Drücken von über 73 bar durchführt.

Die Polymerisation wird unter Druck in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel durchgeführt. Über die
45 Eigenschaften von Kohlendioxid in flüssigem und im überkritischen Zustand berichtete J.A. Hyatt, J. Org. Chem. 49, 5097-5101 (1984). Danach liegt der kritische Punkt von Kohlendioxid bei

etwa 31°C und 73 bar. Die Polymerisation wird bevorzugt unter Druck in überkritischem Kohlendioxid bei Temperaturen oberhalb von etwa 31°C, der kritischen Temperatur des Kohlendioxids, vorgenommen. Als obere Grenze für die Herstellung der Polymerisate 5 wird diejenige Temperatur angesehen, die 10°C oberhalb des beginnenden Erweichungsbereiches der jeweiligen entstehenden Polymerisate liegt. Der obere Wert für diese Temperaturgrenze beträgt für die meisten Polymerisate 150°C. Die Polymerisation wird vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 30 bis 130°C durch- 10 geführt. Die Reaktionstemperatur muß nicht konstant gehalten sein; man kann auch ein stufen- oder rampenförmiges Temperaturprofil einstellen. Es empfiehlt sich zu Beginn der Reaktion Temperaturen im Bereich von 31 bis 100°C einzustellen. Die Drücke liegen dabei oberhalb von 73 bar, vorzugsweise in dem Bereich von 15 80 bis 300 bar, besonders bevorzugt von 120 bis 250 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß man zunächst im Reaktionsraum Kohlendioxid in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand in an sich üblichen Druckapparaturen 20 vorlegt, danach durch Erhöhung des Drucks auf Werte von über 73 bar und der Temperatur auf Werte über 31°C das Kohlendioxid in den überkritischen Zustand überführt, dann die Reaktionstemperatur einstellt und anschließend die Einsatzstoffe zudosiert. Die Einsatzstoffe wie Monomere, Radikalstarter, Ver- 25 netzer und gegebenenfalls Polymerisationsregler können einzeln oder als Mischungen zudosiert werden. So kann es sich beispielsweise empfehlen, die Radikalstarter in den Monomeren zu lösen. Welche Vorgehensweise man wählt, hängt im wesentlichen von den Löslichkeiten der einzelnen Komponenten untereinander und im 30 Verdünnungsmittel ab. Man kann aber auch die Einsatzstoffe im Reaktionsraum ganz oder teilweise vorlegen und dann das Kohlendioxid zugeben. Gewünschtenfalls können Einsatzstoffe im Verlauf der Reaktion zudosiert werden (Semibatch-Fahrweise).

35 Die Polymerisationsreaktion wird mit Hilfe von in Radikale zerfallende Polymerisationsinitiatoren gestartet. Es können sämtliche Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation der Monomeren bekannt sind. Geeignet sind beispielsweise in Radikale zerfallende Initiatoren, die bei den jeweils gewählten 40 Temperaturen Halbwertszeiten von weniger als 3 Stunden besitzen. Falls die Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird, indem man die Monomeren zunächst bei einer niedrigeren Temperatur anpolymerisiert und anschließend bei einer deutlich höheren Temperatur auspolymerisiert, so verwendet man 45 zweckmäßigerweise mindestens zwei unterschiedliche Initiatoren,

die in dem jeweils gewählten Temperaturbereich eine ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit haben.

- Bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomerenmischung verwendet man
- 5 100 bis 3000, vorzugsweise 200 bis 1500 Gew.-Teile Kohlendioxid. Es ist vorzugsweise wasserfrei. Die Polymerisationsreaktion kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich unter Durchmischung der Reaktionspartner in entsprechend ausgelegten Druckapparaten durchgeführt werden. Um die bei der Polymerisation entstehende
- 10 Wärme abzuführen, ist es wünschenswert, daß die Druckapparaturen über ein Kühlsystem verfügen. Sie müssen selbstverständlich ebenso auch beheizbar sein, um die Reaktionsmischung auf die jeweilige für die Polymerisation gewünschte Temperatur zu erhitzen. Die Druckapparaturen sollten über Mischeinrichtungen
- 15 verfügen, z.B. Rührer (Blatt-, Impeller-, Mehrstufenimpuls- gegenstrom-, Wendel-Rührer) oder Schaufeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von pulverförmigen, kationischen, vernetzten Polymeren.

20

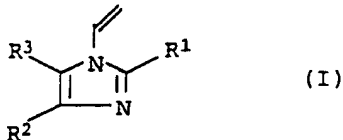
Diese pulverförmigen, kationischen, vernetzten Polymerisate sind erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

- (a1) 1 bis 99,99 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren
- 25 Monomers, welches ein quaterniertes oder ein quaternierbares Stickstoffatom enthält, oder Gemischen solcher Monomeren, und
- (a2) 5 bis 95 Gew.-% eines N-Vinyllactams,
- 30 (b) 0,01 bis 20 Gew.-% eines vernetzend wirkenden Monomers, und
- (c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren.

35 Geeignete Monomere (a1) sind ausgewählt aus einer der folgenden Gruppen:

- N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I)

40



45

worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenyl- stehen, bevorzugt 2-Methyl-N-vinylimidazol oder N-Vinylimidazol

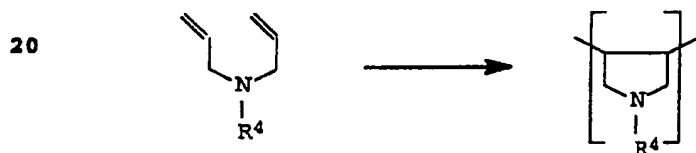
- 5 - N,N-Diallylamine der allgemeinen Formel (II),



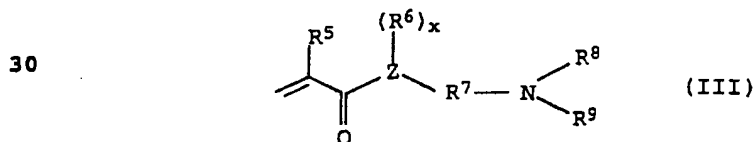
worin R^4 für einen C_1 - C_{24} -Alkylrest steht, bevorzugt N,N-Diallyl-N-methylamin

15

Solche Diallylamine reagieren unter den erfindungsgemäßen Polymerisationsbedingungen unter Ringschluß:



- 25 - N,N-Diallylaminoalkyl-derivate der Acryl- oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel (III)



- 35 worin R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl- stehen, Z ein Stickstoffatom mit $x=0$ bedeutet, R^7 für einen linearen oder verzweigten C_1 - C_{24} -Alkylenrest steht, und R^8 und R^9 unabhängig voneinander für einen C_1 - C_{24} -Alkylenrest stehen.

- 40 Geeignete Monomere der allgemeinen Formel (III) sind beispielsweise N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)-propyl]acrylamid,
- 45

5

N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)-octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]-methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid oder N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid, oder deren Gemische.

5

Bevorzugte Monomere (a1) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat, Dimethyldiallylammoniumchlorid sowie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, die wahlweise durch Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternisiert wurden.

10

Besonders bevorzugte Monomere (a1) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat und Dimethyldiallylammoniumchlorid, ganz besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.

15

Es können auch Gemische der Monomeren (a1) eingesetzt werden.

Bevorzugt werden 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% der Monomeren (a1) eingesetzt.

Die Monomere (a1) können entweder in quaternierter Form als Monomere eingesetzt werden oder nicht-quaterniert polymerisiert werden, wobei man im letzteren Fall das erhaltene Copolymer entweder quaterniert oder protoniert. Für den Fall, daß die Monomeren in quaternierter Form eingesetzt werden, kann man sie entweder als getrocknete Substanz oder in Form konzentrierter Lösungen in für die Monomeren geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Aceton oder Elektrolytlösungen einsetzen.

30

Zur Protonierung eignen sich beispielsweise Mineralsäuren wie HCl, H₂SO₄, sowie Monocarbonsäuren z.B. Ameisensäure und Essigsäure, Dicarbonsäuren und mehrfunktionelle Carbonsäuren, z.B. Oxalsäure und Zitronensäure sowie alle anderen protonenabgebenden Verbindungen und Substanzen, die in der Lage sind das entsprechende Stickstoffatom zu protonieren. Insbesondere eignen sich wasserlösliche Säuren zur Protonierung.

40

Die Protonierung des Polymers kann entweder im Anschluß an die Polymerisation erfolgen oder bei der Formulierung der kosmetischen Zubereitung, bei der in der Regel ein physiologisch verträglicher pH-Wert eingestellt wird.

45

Unter Protonierung ist zu verstehen, daß mindestens ein Teil der protonierbaren Gruppen des Polymers, bevorzugt 20 bis 100 %, protoniert wird, so daß eine kationische Gesamtladung des Polymers resultiert.

5

Zur Quaternisierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bis (III) eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternisierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternisierung der basischen Monomere der allgemeinen Formel (I) bis (III) kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden.

Die Quaternisierung des Monomeren oder eines Polymeren mit einem der genannten Quaternisierungsmittel kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen.

Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Als Monomere (a2) eignen sich N-Vinyllactame, wie z.B. N-Vinylpiperidon, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

Geeignete Vernetzer (Monomere (b)) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

35

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylen-

- glykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch
- 5 Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol,
- 10 Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose, Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit
- 15 Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

- Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten
- 20 C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder
- 25 cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.
- 30 Ebenso können als Vernetzer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure verwendet werden.

- 35 Geeignet sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinylnoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien,
- 40 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

- Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen
- 45 Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin

oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuren, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

5

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

- 10 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

15

Geeignet sind auch Alkylenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid und N,N'-(2,2-)butan und 1,1'-bis-(3,3'-vinylbenzimidazolth-2-on)1,4-butan.

- 20 Andere geeignete Vernetzer sind beispielsweise Alkylenglykoldi-(meth)acrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykolacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolacrylat, Diethylenglykolmethacrylat, Vinylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan, 25 Pentaerythrittriallylether sowie Gemische der Vernetzer.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

- 30 Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylen- 35 oxiden oder mehrwertige Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind. Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester 40 von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

- Der Vernetzer ist vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich. Ist die Löslichkeit des Vernetzers im Reaktionsmedium gering, so kann 45 er in einem Monomeren oder in einer Monomerenmischung gelöst werden oder aber in einem Lösungsmittel gelöst zudosiert werden,

das sich mit dem Reaktionsmedium mischt. Besonders bevorzugt sind solche Vernetzer, die in der Monomermischung löslich sind.

Durch den Gehalt an Vernetzer kann die Lösungsviskosität der 5 erfindungsgemäßen Polymere in weitem Maße beeinflusst werden.

Als weitere radikalisch polymerisierbare Monomere (c) kommen in Betracht:

- N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylamid, Methacryl-
10 amid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Vinyl-
formamid, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol. Zu der Gruppe von
Monomeren (c) gehören beispielsweise Acrylnitril, Methacryl-
nitril, Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von ein-
wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen ableiten, Hydroxy-C₂- bis C₄-Alkyl-
15 ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid,
Vinylester, 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure und/oder
Vinylphosphorsäure. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure und
Methacrylsäure mit Fettalkoholethoxylaten und Fettalkoholpropoxy-
laten, wobei die Fettalkoholkomponente 10 bis 20 C-Atome besitzt
20 und der Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidanteil 1 bis 20 mol-%
beträgt. Solche Alkoholkomponenten werden beispielsweise dadurch
erhalten, daß man C₁₀- bis C₂₀-Fettalkohole mit Ethylenoxid und/
oder Propylenoxid umgesetzt und die dabei erhaltenen alkoxylierten
Fettalkohole mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verestert. Der
25 Einsatz dieser Comonomeren ergibt vernetzte Copolymerisate, die
eine hohe Elektrolytbeständigkeit aufweisen. Die Monomeren der
Gruppe (c) werden in einer Menge von 0 bis 30, und vorzugsweise
bis 15 Gew.-% eingesetzt. Sofern sie für die Modifizierung der
Copolymerisate aus (a) und (b) verwendet werden, beträgt die
30 untere Grenze 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung. Die
Summe der Prozentangaben für die Monomeren (a), (b) und (c)
beträgt in allen Fällen 100 %. Ester der Acrylsäure und Meth-
acrylsäure sind beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat,
Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearyl-
35 methacrylat und die Acrylsäureester der isomeren Butylalkohole.
Als Hydroxy-C₂-bis-C₄-alkylester der Acrylsäure und Methacryl-
säure kommen beispielsweise Hydroxy ethylacrylate, Hydroxypropyl-
acrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxy-
propylmethacrylat sowie Hydroxybutylmethacrylat in Betracht.
40 Von den Vinylestern werden vorzugsweise Vinylacetat und Vinyl-
propionat eingesetzt. Weitere geeignete Monomere sind Olefine wie
Ethylen oder Propylen, Styrol sowie Alkylethylenglykolacrylate
oder -methacrylate mit 1 bis 50 Ethylenglykoleinheiten.
- 45 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können
wasserlösliche und wasserunlösliche Peroxo- und/oder Azo-
Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder

10

- Ammoniumperoxidisulfate, Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylperoxineodecanoat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-iso-
5 butyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natrium-
10 hydroxymethansulfanat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

- Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise
15 Benzoin, Dimethylanilin sowie organisch löslicher Komplexe und Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel und Chrom oder insbesondere Eisen, können die Halbwertszeiten der genannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, verringert werden, so daß beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von
20 5 ppm Kupfer-II-Acetylacetonat bereits bei 100°C wirksam ist.

Bevorzugt werden schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche Initiatoren eingesetzt.

Regler

- 25 Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchgeführt werden, um das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln. Sofern man besonders niedrigmolekulare Copolymerisate herstellen will, setzt man höhere Mengen an Polymerisationsreglern ein, während man für die Her-
30 stellung von hochmolekularen Copolymerisaten nur geringe Mengen an Polymerisationsreglern verwendet bzw. in Abwesenheit dieser Stoffe arbeitet. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise 2-Mercapto-ethanol, Mercaptopropanole, Mercaptobutanole, Thioglykolsäure, N-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan,
35 Thiophenol, Mercaptopropionsäure, Allylalkohol und Acetaldehyd. Die Polymerisationsregler werden, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, in einer Menge von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Liste

≥ 0.1

- 40 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate eignen sich zur Verwendung als Viskositätsmodifizier (Emulgatoren und Dispergierhilfsmittel), als W/O- und O/W-Emulgatoren sowie allgemein als Prozeßhilfsmittel, Veredelungshilfsmittel oder als Superabsorber, weiterhin als Waschmittel-
45 zusätze wie Inkrustations- und Farbübertragungsinhibitoren, als Retentionshilfsmittel bei der Papierherstellung, als Flockungsmittel bei der Wasseraufbereitung oder zum Einsatz im Bereich der

Verwendung

11

Lebensmittetechnologie, beispielsweise als Filtrierhilfsmittel oder Komplexbildner.

Die Polymerisate eignen sich insbesondere auch als Verdicker
5 und Gelbildner in kosmetischen Formulierungen, vor allem für
haut- und haarkosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haar-
lotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egali-
sierungsmitteln für Dauerwellen, 'Hot-Oil-Treatment'-Präparate,
Festigerlotionen oder Haarsprays, insbesondere in Haut- und Haar-
10 Conditionern.

Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen
Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse
appliziert werden.

15

Weiterhin eignen sich die Polymerisate auch als Hilfsmittel in
pharmazeutischen Formulierungen, beispielsweise als Tabletten-
sprengmittel.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate sind weiße, frei-
fließende Pulver mit einheitlicher Morphologie, die praktisch
keine Neigung zur Klebrigkeit aufweisen.

Beispiele

25

Allgemeine Vorschrift

In einem Autoklaven wurde Kohlendioxid vorgelegt und durch Druck-
und Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand und auf
30 Reaktionstemperatur gebracht. Anschließend wurden die Einsatz-
stoffe als Mischung in einem einzigen Zulauf zudosiert. Das
Reaktionsgemisch wurde mit 600 Upm gerührt. Die Verweilzeit im
Reaktor betrug 10 Stunden. Anschließend wurde auf Raumtemperatur
abgekühlt und entspannt. Man erhielt lockere, weiße Pulver, die
35 keine Neigung zur Aggregation aufwiesen, mit Teilchengrößen im
Bereich von 10 bis 500 µm.

Die jeweilige Zusammensetzung und die Reaktionsbedingungen sind
in der nachstehenden Tabelle angegeben. Die Mengenangaben für
40 die Peroxo-Radikalstarter beziehen sich jeweils auf 75 gew.-%ige
Lösungen in Aliphaten.

Tabelle

Bei- spiel	Zusammensetzung	Druck bei Reaktion [bar]	Reaktions- temperatur [°C]
10 30 i	1,5 g N-Methyl-N-vinylimidazolium-methosulfat 1) 13,5 g N-Vinylpyrrolidon 0,06 g Triallylamin 0,15 g tert.-Butylperoxipivalat 0,03 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid 155 g Kohlendioxid	160	60
17 22 2	3 g N-Methyl-N-vinylimidazolium-methosulfat 2) 13,5 g N-Vinylpyrrolidon 0,86 g N-Vinylcaprolactam 0,085 g Divinylethylenharnstoff 0,145 g tert.-Butylperoxipivalat	160	60

1) gelöst in 1,4 g Wasser

2) gelöst in 2,8 g Wasser

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen kationischen
5 vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch
ungesättigten Monomeren, die ein quaternisiertes oder ein
quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Polymerisation in überkritischem
10 Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel unter Durch-
mischung bei Temperaturen von über 31°C bis 150°C und
Drücken oberhalb von 73 bar durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten
aus
15 (a1) 5 bis 99,99 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren
Monomeren, welches ein quaternisiertes oder ein quaternier-
bares Stickstoffatom enthält, oder Gemischen solcher
Monomeren,
20 (a2) 5 bis 95 Gew.-% eines N-Vinylactams,
(b) 0,01 bis 20 Gew.-% eines vernetzend wirkenden Monomeren
mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen,
25 und
(c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch polymerisier-
baren Monomeren.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die quaternierbaren
Stickstoffatome durch Umsetzung mit Methylchlorid, Dimethyl-
sulfat oder Diethylsulfat quaterniert werden.
4. Verwendung der Polymerisate, erhältlich gemäß dem Verfahren
35 nach einem der Ansprüche 1 bis 3, als Hilfsmittel in
kosmetischen oder pharmazeutischen Formulierungen.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/06 C08F220/34 C08F226/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 46 698 A (BASF AG) 19 June 1997 (1997-06-19) claims 1,5,7 page 3, line 40 -page 4, line 5 page 4, line 32-41 page 4, line 66 page 5, line 1-6	1-4
A	EP 0 220 603 A (BASF AG) 6 May 1987 (1987-05-06) cited in the application column 2, line 8-14; claims 1,3 column 2, line 40 -column 3, line 44 column 6, line 30,31 example 5	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 1999

Date of mailing of the international search report

24/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL./EP 99/04868

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 804 662 A (SCHNEIDER KARL-HEINRICH ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08)</p> <p>claim 1</p> <p>column 3, line 16-31</p> <p>column 4, line 46 -column 5, line 15</p> <p>column 5, line 31-33</p> <p>column 7, line 11-14</p> <p>examples 1-9</p>	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PL/EP 99/04868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19546698 A	19-06-1997	AU 1192697 A CA 2237058 A WO 9721744 A EP 0866814 A	03-07-1997 19-06-1997 19-06-1997 30-09-1998
EP 0220603 A	06-05-1987	DE 3537455 A DE 3537457 A AT 46351 T CA 1262995 A JP 62100508 A	23-04-1987 23-04-1987 15-09-1989 14-11-1989 11-05-1987
US 5804662 A	08-09-1998	DE 19505750 A DE 59600966 D WO 9626229 A EP 0811025 A ES 2124627 T JP 11500170 T	22-08-1996 21-01-1999 29-08-1996 10-12-1997 01-02-1999 06-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL./EP 99/04868

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F2/06 C08F220/34 C08F226/06		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 46 698 A (BASF AG) 19. Juni 1997 (1997-06-19) Ansprüche 1,5,7 Seite 3, Zeile 40 -Seite 4, Zeile 5 Seite 4, Zeile 32-41 Seite 4, Zeile 66 Seite 5, Zeile 1-6	1-4
A	EP 0 220 603 A (BASF AG) 6. Mai 1987 (1987-05-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 8-14; Ansprüche 1,3 Spalte 2, Zeile 40 -Spalte 3, Zeile 44 Spalte 6, Zeile 30,31 Beispiel 5	1-3
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. November 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/11/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rose, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL./EP 99/04868

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
A	US 5 804 662 A (SCHNEIDER KARL-HEINRICH ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) Anspruch 1 Spalte 3, Zeile 16-31 Spalte 4, Zeile 46 -Spalte 5, Zeile 15 Spalte 5, Zeile 31-33 Spalte 7, Zeile 11-14 Beispiele 1-9 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04868

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19546698 A	19-06-1997	AU 1192697 A	03-07-1997
		CA 2237058 A	19-06-1997
		WO 9721744 A	19-06-1997
		EP 0866814 A	30-09-1998
EP 0220603 A	06-05-1987	DE 3537455 A	23-04-1987
		DE 3537457 A	23-04-1987
		AT 46351 T	15-09-1989
		CA 1262995 A	14-11-1989
		JP 62100508 A	11-05-1987
US 5804662 A	08-09-1998	DE 19505750 A	22-08-1996
		DE 59600966 D	21-01-1999
		WO 9626229 A	29-08-1996
		EP 0811025 A	10-12-1997
		ES 2124627 T	01-02-1999
		JP 11500170 T	06-01-1999